(19) RÉPUBLIQUE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIETÉ INDUSTRIELLE

PARIS



N° de publication

(A nutiliser que pour le classement et les commandes de reproduction )

71.10910

2.130.975

(21) N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuites les demandes de copies officielles et trutes autres correspondances avec ELNIPT

## ® BREVET D'INVENTION

# PREMIÈRE ET UNIQUE PUBLICATION

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 149/00.

(71) Déposant : ARIES Robert, 69, rue de la Faisanderie, Paris (16).

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire :

(54) Dérivés phénoxyalcanoïques du probucol.

72 Invention de : Robert Aries.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à des produits industriels nouveaux constitués par des esters dérivés des acides phénoxyalcanolques et des bis(hydroxy-4 phénylthio) alcanes.

Les composés visés par l'invention sont définis par la for-5 mule générale I ci-après :

Dans cette formule, R représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes trifluorométhyle et/ou un ou des restes cycloalcoyle et/ou un ou des restes cycloalcényle et/ou un ou des restes aryle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes aryloxy et/ou un ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes aralcoylthio;

R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent -CH=CH=CH=CH= joignant deux atomes de carbone vicinaux du noyau benzénique de façon à former un naphtalene pouvant lui-même

25 porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy- ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle;

A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant l à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou
ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène
cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoylphényle
aralcoylphényle, arylphényle, acylphényle, alcoxyphényle ou
halogénophényle;

35 R' représente un reste alcoyle liger ou un atome d'hydrogène; R' représente un reste méthyle ou éthyle;

R\*\* représente un roste tertioamyle ou tertiobutyle;

Ram représente un reste alcoyle léger.

Les composés de l'invention pessèdent des propriétés 40 pharmacodynamiques hypocholestérolémiantes et hypolipémiantes. 5

20

L'invention visc les procédés de fabrication des composés définis par la formule générale ci-dessus.

Ces procedés consistent dans l'action de l'halogénure ou de l'anhydride d'un acide de formule générale II suivante :

$$(II) \qquad \qquad - \circ - A - \underset{0}{c} - OH$$

dans laquelle A ct R sont tels qu'ils ont été précisés précédemment, sur un bis(hydroxy-4 phénylthio)alcape de formule générale III suivante :

dans laquelle R', R", R"' et R"" sont tels qu'ils ont été précisés précédemment;

La réaction est effectuée, de préférence, dans un liquide inerte servant de solvant ou support, comme par exemple, un hydrocarbure, un éther-oxyde, un hétérocycle oxygéné, un N,Ndialcoylamide ou leurs mélanges; on opère, de préférence, à une température supérieure à celle de l'ambiante comme, par exemple, 25 celle du reflux du solvant ou support utilisé.

On opère, de préférence, en présence d'une base destinée à fixer l'acide halohydrique déplacé dans la réaction la dite base pouvant être, par exemple, un hydroxyde ou un carbonate alcalin, une amine tertiaire ou un hétérocycle azoté tertiaire, 30 ces derniers pouvant servir en partie ou en totalité de solvant des réactifs en présence. On peut aussi utiliser un dérivé O-métallique préalablement isolé du bis(hydroxy-4 phénylthio) alcane.

### Exemple 1

35 Bis / (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy ]-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio 7-2,2 propane.

265 grammes (0,5 mole) de bis(ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec; on ajoute peu à 40 peu 218 grammes (1 mole) de chlorure de (chloro-4 phenoxy)-2

30

méthyl-2 propionyle; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

#### Exemple 2

En remplaçant le bis(ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio) -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule III, dans la 10 réaction de l'exemple I, on peut, notamment, obtenir les composés suivants : Bis / (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio\_7-1,1 propane Bis [[(chloro-4 ph-noxy)-2 methyl-2 propionoxy\_7-4 ditertio-15 butyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 éthane Bis/[[chloro-4 phenoxy]-2 methyl-2 propionoxy\_7-4 ditortiobuty1 -3,5 phénylthio\_7-2,2 butane Bis / (chloro-4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy / 4 ditertiobuty1 -3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane 20 Bis/[(chloro-4 phonoxy)-2 mothyl-2 propionoxy]-4 ditertioamyl -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-1 méthyl-2 propionoxy/-4 méthyl-3 tertiobuty1-5 phény1thio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 25 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-3,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 isopropy1-3 tertiobutyl=5 ph nylthio\_7-1,1 éthane Bis//(chloro-4 phonomy)-2 mothyl-2 propionomy\_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phonylthio\_7-2,2 pentane

#### Exemple 3

En remplaçant la chlorure de (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionyle, dans la réaction de l'exemple 1, par une quantité équimoléculaire d'un autre chlorure d'un acide conforme à la formule II, on peut, notemment obtenir les composés suivents :

35 Bis [[ (chloro-4 phénoxy)acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
Bis[[ (chloro-4 phénoxy)-2 propionoxy7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
Bis[[ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-40 -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis//méthyl-2 (trifluoromethyl-4 phenoxy)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis///(dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 5 Bis/[(méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy]-4 ditertiobuty1-3,5 phinylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-10 3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio7-2,2 propane Bis / / méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy / -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 15 Bis//méthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//Dthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//Dimethyl-2,4 phonoxy-4 valerianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 20 phenylthio\_7-2,2 propane Bis//Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oyloxy\_7-4 ditertiobutyl =3.5 phonylthio\_7-2.2 propane Bis//(chloro-4 phonoxy)-4 methyl-4 valerianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 25 Bis [[(chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis/\_/(chloro-4 phonoxy)-4 dimothyl-2,4 pentene-2 oyloxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio ]-2,2 propane Bis//(chloro-4 méthyl-2 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy/ 30 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis///(chloro-4 phénoxy)-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phonoxy)-4 hydroxy-3 methyl-4 valerianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 35 Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valdrianoxy/7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7-4

40 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 methyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis//(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 5 Bis/[(dichloro-2,4 phenoxy)-4 oxo-3 methyl-4 valcrianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio 7-2,2 propane Bis//(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy/-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio J-2,2 propane Bis //(dichloro-2,4 phonoxy)-4 oxo-3 methyl-2 valerianoxy\_7-4 10 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propane Bis / (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérianoxy 7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis/\(\tau\)(\text{dichloro-2,4 phénoxy})-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy\_\) -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 15 Bis/[(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy 7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valerianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxc-3 méthyl-4 valérianoxy] 20 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ [ (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_] -4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis / (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy / -4 ditertiobuty1-3,5 phćnylthio\_7-2,2 propane \_\_\_ 25 Bis [ (diméthy1-2, 4 phénoxy)-4 oxo-3 méthy1-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy/ -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(diméthyl-2,4 phónoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4 30 ditertiobuty1-3,5 ph@nylthio\_7-2,2 propane Bis//(méthy1-2 chloro-4 phónoxy)-2 hydroxy-3 méthy1-4 valérianoxy\_7-4, ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(methyl-2 chloro-4 phenoxy)-2 hydroxy-3 methyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propone 35 Bis//(méthy1-2 chloro-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthy1-4 valéricnoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 ph mylthio\_7-2,2 propane Bis//(methyl=2 chloro=4 phonoxy)=4 oxo=3 methyl=2 valerianoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propune Bis [ [ a - (methy1-2 chloro-4 phenoxy) a-(chloro-4 pheny1)acetoxy ]

40 =4 ditortiobuty1=3,5 ph/ny1thio\_7=2,2 propane

Bis [ α-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) α-(trifluorométhyl-4 phényl) acétoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -2,2 propane Bis [ α-(dichloro-2,4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl) acétoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phenylthio ] -2,2 propage

- Bis/ [α-(diméthyl-2,4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy ] 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] 7-2,2 propane

  Bis/ [α-(chloro-4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy ] 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] 7-2,2 propane

  Bis/ [α-(diméthyl-2,4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy ] 7-4
- ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis/\( \alpha \) -(trifluorométhy1-4 phénoxy) \( \alpha \) -(chloro -4 phényl)acétoxy\_7

  -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis/\( \alpha \) -(méthy1-2 trifluorométhy1-4 phénoxy) \( \alpha \) -(chloro -4 phényl)

  acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 15 Bis / (cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis / (hydroxy-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis / (hydroxy-3 méthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2
- méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2propane

  Bis/// (hydroxy-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2

  propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis/// (hydroxy-3 éthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7xy-2 méthyl
  2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 25 Bis [ (hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2/oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis [ (cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxyacétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis [ (oxo-3 cyclohexyl-6)naphtyl-2\_7oxyacétoxy\_7-4
- ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane

  Bis\_7\_7\_(oxo-3 cyclohexyl)-6 naphty1-2\_7oxy-2 methy1-2 propiono
  xy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane

  Bis\_7\_7\_7\_(oxo-3 cyclohexene-1 yl)-6 naphty1-2\_7oxyacetoxy\_7-4

  ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane
- 35 Bis///(oxo-3 cycloh/xène-1 y1)-6 naphty1-2\_7oxy-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 ditentisbuty1-3,5 ph/nylthio\_7-2,2 propione

#### REVENDICATIONS

1°. Produits industriels constitués par les composés définis par la formule générale I suivante :

10 dans laquelle R représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcenyle ct/ou un ou des restes trifluoromethyle et/ou un ou des restes cycloalcoyle ct/ou un ou dcs restes cycloalcènyle et/ou un ou des restes aryle ct/ou un ou des restes aralcoyle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ 15 ou un ou des groupes alcoxy ct/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes arylox; et/ou un ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arylthio et/ou un ou des groupes aralcoylthio; R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent -CH=CH-CH=CH- joignant deux atômes de carbone vicincux du noyau 20 benzénique de façon à former un naphtalène pouvant lui-même porter une ou doux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle; 25

A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant l à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoylphényle, aralcoylphényle, arylphényle, acylphényle, alcoxy-

30 phényle, aralcoylphónyle, arylphónyle, acylphónyle, alcoxyphónyle ou halogénophónyle;

R' représente un reste alcoyle léger ou un atome d'hydrogène; R' représente un reste méthyle ou éthyle;

Re: représente un reste tertioamyle ou tortiobutyle;

35 R"" représente un reste alcoyle léger;

2°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par la Bis// (chloro-4 phányl)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

3°. Produits industriels conformes à la première revendication

constitués par les composés suivants : Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionexy/-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio\_J-1,1 propane Bis//(chloro-4 phenoxy )-2 methyl-2 propionoxy\_7-4 ditertio-5 buty1-3,5 phénylthio\_7-1,1, éthane Bis//(chloro-4 phenoxy)-2 methyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio/-2,2 butane Bis/-/-(chloro-4 phonoxy)-2 mothy1-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1 -3,5 phónylthio\_7-2,2 hexanc 10 Bis//(chlcro-4 phénoxy)-2 methyl-2 propionoxy/-4 ditertioamyl -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis/ (chloro-4 phonoxy)-2 methyl-2 propionoxy 7-4 mothyl-3 tertiobuty1-5 phonylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 15 tertiobuty1-5 phénylthio\_7-2,2 propane Dis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phénylthio\_7-1,1 éthane Bis//(chlcro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phonylthio\_7-0,2 pontane 20 4°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis//(chloro-4 phonoxy)acetoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio/ -2,2 propane Bis//(chloro-+ phonoxy)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 25 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ [(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy] -4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis//méthyl-2 (trifluoromáthyl-4 phánoxy)-2 propionoxy7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio $\sqrt{-2}$ ,2 propane 30 Bis//(dichloro-2, 4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy/-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-: propionoxy\_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 35 phénylthio\_7-2,2 propane Bis/T/(chloro-4 phénoxy)-2 methyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phonylthio\_7-2,2 propage

40 Bis [ méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy ]-4

3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis//(trifluoromethyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-

ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
Bis//méthy1-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5
phénylthio\_7-2,2 propane

Bis///Ethyl- phémoxy-% valérimoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5

- 5 phonylthio\_/-2,2 propane
  - Bis/\_/Diméthyl-2,4 ph/noxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5
    phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis [ Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oyloxy ] 7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio ] -2,2 propane
- 10 Bis [ (chloro-4 phónoxy)-4 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis [ (chloro-4 phónoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis [ (chloro-4 phónoxy)-4 dimethyl-2,4 pentène-2 oyloxy\_7-4
- 15 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis/\_/(chlore-4 méthy1-2 phénoxy)-4 diméthy1-2,4 valérionoxy\_7
  -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis/\_/(chlore-4 phénoxy)-4 butyroxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5
  phénylthio\_7-2,2 propane
- 20 5°. Produits conformes à la première revendications constitués par les composés suivants

  Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valerianoxy\_7-4
- 25 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis\_7\_(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthy1-2,4 valérianoxy\_7

  -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis\_7\_(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthy1-2,4 valérianoxy\_7-4

  ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis [ (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -2,2 propane

  Bis [ (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -2,2 propane

  Bis [ (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy ] -4
- 35 ditertiobuty1-3,5 phenyithio\_7-2,2 propane

  Bis\_\_\_(dichlero-1,4 phenoxy)-4 hydroxy-3 methy1-2 valerianoxy\_7

  -4 ditertiobuty1-5,3 phenyithio\_7-2,0 propane

  Bis\_\_\_(dichlero-2,4 chenoxy)-4 oxo-3 methy1-2 v lerianoxy\_7-4

  ditertiobuty1-3,5 phenyithio\_7-2,0 propane
- 40 Bis [[ (dichlore-2, 4 ph/noxy) 3 hydroxy-3 dimethyl-2, 4 valerinoxy

-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis//(dichloro-2,4 phonoxy)-4 oxe-3 dimothyl-2,4 valorianoxy\_7 -4 ditortiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(trifluoremethyl=4 phonoxy)=4 hydroxy=3 methyl=4 5 volerianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis///((trifluoromethyl-4 phonoxy)-4 hydroxy-3 methyl-2 val@rianoxy\_7-4 dit=rtiobuty1-3,5 phenylthio\_7-2,2 propane Bis/-/-(trifluoromethyl-4 phonoxy)-4 oxo-3 methyl-4 valerianoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phony1thio\_7-2,2 propane 10 Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérienoxy\_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-2,2 propane Bis / (diméthy1-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthy1-4 válérianoxy / -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_J-2,2 propane Bis//(diméthyl-2,4 phenoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy/-4 15 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propane Bis//(diméthy1-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 ph nylthio\_7-2,2 propane Bis//(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 20 Bis / (méthyl-2 chloro-4 phánoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Dis//(méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-2,2 propane Bis//(méthyl-2 chloro-4 phenoxy)-2 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy/ 25 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//(methy1-2 chloro-4 phenoxy)-4 oxo-3 methy1-2 valerianoxy/ -4 ditertiobuty1-3,5 ph nylthio\_7-2,2 propane 6°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : 30 Bis//a-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy/ -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//C-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(trifluorométhyl-4 phényl) acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ [a-(dichloro-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy ] -4 35 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis//a-(miméthyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-6 phényl)acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propane Bis//a-(chlore-4 phénoxy) c-(chlore-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditertiobaty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propage

40 Bis  $\int \int a - (dimethoxy-2, 4 phenoxy) u - (chloro-5 pheny1) accessy <math>\int -h$ 

ditertiobuty1-3,5 phénylthio 7-2,2 propane Bis [ [a-(trifluorométhyl-4 phénoxy) u-(chloro-4 phényl)acétoxy] -4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio\_7-2,2 propane Bis//a-(mothyl-2 trifluoromothyl-4 phonoxy) u-(chloro-4 phonyl) 5 acétoxy\_7-4 ditortiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 7°2 Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis///(cyclohemyl-6 naphtyl-2)oxy-2 methyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 10 Bis///(hydroxy-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 methyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 ph@nylthio\_7-2,2 propane Bis///(hydroxy-3 methyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_/oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_74 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis///(hydroxy-3 cyclohexene-1 y1)-6 naphty1-2\_7exy-2 15 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2propane Dis///(hydroxy-3 éthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2/oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditcrticbutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2propane Bis [ [ (hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2 ] oxy-2 - méthyl=2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl=3,5 shénylthio7-2,2 propane 20 Bis/[(cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxyacétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 Phénylthio\_7-2,2 propane Bis///(oxo-3 cyclohexyl-6)naphtyl-2\_7oxyacétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ [ (oxo-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-1] oxy-2 methyl-2 25 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propane Bis///(oxo-3 cyclohaxène-1 y1)-6 naphty1-2\_7oxyacétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane His/\_ //(oxo-) cyclohexène-1 yl)-5 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio\_7-2,2 propane 30 8ºProcédé de fabrication consistant dans l'action d'un halogénure ou d'un anhydride dérivé d'un acide défini par la formule générale II suivante :

35

dans laquelle A et R sont comme il est dit dans la première revendication, sur un bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane défini par la formule générale III suivante

5

(III) HO 
$$-s - s - c - s - c - oH$$

dans laquelle  $R^{\mu}$ ,  $R^{\mu}$ ,  $R^{\mu}$  et  $R^{\mu}$  sont comme il est dit dans la première revendication.

9.º Procédé conforme à la revendication 8 caractérisé par la présence dans le milieu réactionnel d'une base minérale ou d'une amine tertiaire ou d'un hétérocycle azoté tertiaire.

10°. Procédé conforme à la revendication 8 caractérisé par l'emploi d'un dérivé 0-métallique du bis(hydroxy-4 phénylthio) alcane de formule III.